

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-366554

(43)Date of publication of application : 18.12.1992

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 03-139266

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 11.06.1991

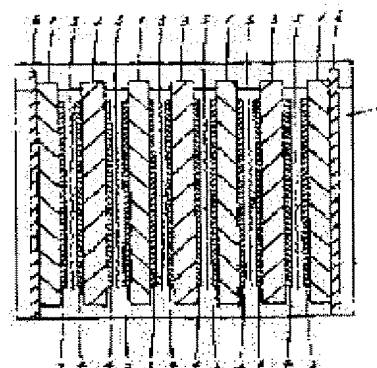
(72)Inventor : YAMAMOTO IWAO  
TAJIRI TOSHIYUKI

## (54) LAMINATED LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a simple lithium secondary battery with satisfactory energy efficiency.

CONSTITUTION: In a laminated type lithium secondary battery formed by alternately laminating a positive electrode 1 and a negative electrode 3 using lithium or an lithium alloy 4 in opposition to each other and charging an electrolyte between the positive electrode and the negative electrode, the fabric 2 of a carbon fiber having an electric specific resistance not more than  $6\mu\Omega\cdot\text{m}$ , the a-axial directional crystal size of graphite crystal determined by X-ray diffraction method of  $200\text{--}1000\text{\AA}$ , the c-axial directional crystal size of  $200\text{--}400\text{\AA}$ , and a fiber diameter not more than  $15\mu\text{m}$  is used as the positive electrode 1.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58		8222-4K		
4/02	C	8939-4K		
10/40	Z	8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-139266

(22) 出願日 平成3年(1991)6月11日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 山本 義

神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地三菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 田尻 敏之

神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地三菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 積層型リチウム二次電池

(57) 【要約】

【構成】正極と、リチウムまたはリチウム合金を用いてなる負極とを交互に対向させて積層配置し、該正極と該負極との間を電解質で満たしてなる積層型リチウム二次電池において、該正極として、

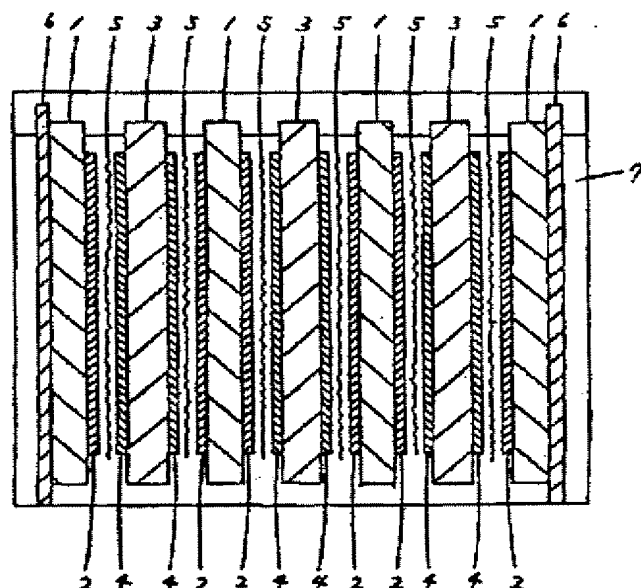
i) 電気比抵抗  $6 \mu\Omega \cdot m$  以下

i i) X線回折法で求めた黒鉛結晶のa軸方向の結晶サイズが  $200 \sim 1000 \text{ \AA}$ 、c軸方向の結晶サイズが  $200 \sim 400 \text{ \AA}$ 、

i i i) 繊維直径が  $15 \mu m$  以下

である炭素繊維の織物を用いてなることを特徴とする積層型リチウム二次電池。

【効果】エネルギー効率が良好で簡易なリチウム二次電池を提供する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、リチウムまたはリチウム合金を用いてなる負極とを交互に対向させて積層配置し、該正極と該負極との間を電解質で満たしてなる積層型リチウム二次電池において、該正極として、

1) 電気比抵抗  $6 \mu\Omega \cdot m$  以下

1 i) X線回折法で求めた黒鉛結晶のa軸方向の結晶サイズが  $200 \sim 1000 \text{ \AA}$ 、c軸方向の結晶サイズが  $200 \sim 400 \text{ \AA}$

1 i i) 繊維直径が  $15 \mu m$  以下

である炭素繊維の織物を用いてなることを特徴とする積層型リチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、正極と負極とを積層配置した、積層型リチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 各種アルカリ金属またはアルカリ土類金属を負極とし、導電性高分子を正極に用いた二次電池が検討されている。正極および負極を適当な電解液中で対向させて配置し、充放電を行なうと、充電時には電解質カチオンが負極上に析出し、電解質アニオンは正極内にドーブされる。放電時には、この逆反応が起こることによって可逆的な充放電を継続することができる。

【0003】 電解質アニオンが可逆的なドーブ・脱ドーブ可能な正極は、一般にポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン等の、ヘテロ原子を含む五員環構造または芳香環構造を有する導電性高分子で形成されるものが従来技術として知られている（特開平1-105477公報）。負極にはリチウムが最も一般的に使用される。これは、リチウムを使用したときには、単電池の起電力が約3Vであるものが得られ、実用的に利点が多いと考えられるからである。ただし、リチウムは空気中の酸素および水と容易に反応し、その活性を落とすという性質があるため、電池の構成には十分な注意を払う必要がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、正極に導電性高分子を正極に用いたリチウム二次電池は約3Vの高い起電力が得られるものの、充放電を行なうことのできる電流密度はたかだか  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  である。したがって、大きな出力を取出すためには、大面積の電極からなる電池を製作する必要がある。しかしながら、リチウム二次電池を組立てる際、空気と水分に対して活性なリチウムを取扱うために、不活性ガス気流下で作業を行なう必要がある。そのため、大面積の電極を作製するのは、實際上非常に困難となり、大容量のリチウム二次電池を作製し難いという課題があった。

【0005】 又、この点について改良の見られる積層型リチウム二次電池（特開平1-105477公報）につ

いては二次電池用の電極板表面にあらかじめ導電性の高分子を電解重合法により形成させておくことが必要であり製法が複雑であるということがあった。本発明者等は、これらの課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の物質を有する炭素繊維を材料とする織物を正極として用いることにより、予め、導電性の高分子を電解重合法により形成させなくても、エネルギー効率等の電池特性に優れた電池を容易に製造できることを見出し本発明に到達した。即ち、本発明の目的は、電池特性に優れ、容易に製造可能な電池を提供することに存する。

【0006】

【課題を解決する為の手段】 しかして、かかる本発明の目的は、正極と、リチウムまたはリチウム合金を用いてなる負極とを交互に対向させて積層配置し、該正極と該負極との間を電解質で満たしてなる積層型リチウム二次電池において、該正極として、

1) 電気比抵抗  $6 \mu\Omega \cdot m$  以下

1 i) X線回折法で求めた黒鉛結晶のa軸方向の結晶サイズが  $200 \sim 1000 \text{ \AA}$ 、c軸方向の結晶サイズが  $200 \sim 400 \text{ \AA}$ 、

1 i i) 繊維直径が  $15 \mu m$  以下

である炭素繊維の織物を用いてなることを特徴とする積層型リチウム二次電池により容易に達成される。

【0007】 以下に、本発明をより詳細に説明する。本発明の二次電池は、正極として、特定の物性を有する炭素繊維の織物を用いることをひとつの特徴としており、まず、該炭素繊維の電気比抵抗  $6 \mu\Omega \cdot m$  以下でなければならない。そして、X線回折法で求めた黒鉛結晶のa軸方向の結晶サイズが  $200 \sim 400 \text{ \AA}$  で、c軸方向の結晶サイズが、 $200 \sim 1000 \text{ \AA}$  でなければならない。

【0008】 本発明電池の様な、リチウム電池においては、充電反応で生成するイオンが、黒鉛結晶の層間に取り込まれ、安定な化合形態を形成することが必要だが、このためには、黒鉛結晶の結晶サイズがある程度以上大きくななければならない。一方、放電反応においては、黒鉛結晶の層間に取り込まれたイオンが速やかに電解質中に放出されなければならないが、結晶サイズが大きすぎると十分な拡散速度が得られずに、イオンの放出が阻害される。結晶サイズが小さく黒鉛化の度合いが足りないと、電気抵抗が小さくならず、逆に結晶サイズが大きくと、即ち黒鉛化が進行しすぎると、織物が柔軟性を失って脆くなり、電池製造時に取扱いにくくなり好ましくない。

【0009】 本発明者等は、黒鉛結晶の、a軸方向の結晶サイズが  $200 \sim 400 \text{ \AA}$  で、c軸方向の結晶サイズが、 $200 \sim 1000 \text{ \AA}$  である炭素繊維が上記の要求特性を非常によく満足することを見出した。また、本発明に用いる炭素繊維の繊維直径は  $15 \mu m$  以下であるが、この様な細い繊維を用いることにより、織物を薄くする

3

ことができ、従って、一定のスペースにより多くの極板を積層可能なので、小型で電圧の高い電池が製造できる。

【00010】炭素繊維は、その原料により、大きくピッチ系とポリアクリロニトリル(PAN)系に分かれるが、本発明の電池の様なリチウム電池用の正極剤としては、前述の様な黒鉛結晶サイズを具備する必要がある、これを達成するには、炭素繊維の製造過程において、黒鉛結晶が成長しやすいことが必要であり、難黒鉛化性の維持である、ポリアクリロニトリルを出発原料としてPAN系炭素繊維よりも、易黒鉛化性のピッチ、特に光学的異方性を示すピッチを出発原料として製造した炭素繊維の方が容易に目的を達成することが出来る。更に、石炭の乾留時に生成するコールタールを精製してなるコールタールピッチ由来の光学的異方性を示すピッチの方が、一般に石油ピッチにみられる様な不純物を含むことなく、さらには、石炭乾留時に1000℃以上に加熱されることに起因してコールタールピッチは高芳香族性の性質を具備しており、しかるに、コールタールピッチ系の光学的異方性のピッチは、他の石油ピッチの様な原料を出発物質にしたピッチに比べて芳香族性が高く、炭素原子が六方網面状に配列した黒鉛結晶を生成するのに最も適当な原料であるといえる。

【0011】ピッチ系の炭素繊維は、繊維の断面が、いわゆる等方性構造、ラジアル構造、ランダム構造、オニオン構造のものがあるが、繊維の断面が、いわゆるラジアル構造またはランダム構造をとり、黒鉛層面が繊維の径方向に伸びる様に発達しているか、またはランダムに発達しているものの方が、黒鉛層面が繊維の断面上で同心円状となるいわゆるオニオン構造と比較して、イオンの黒鉛層間への侵入及び層間からの脱離がより容易となつて好ましい。本発明に用いる炭素繊維としては、ピッチ系、中でもコールタールを出発原料にして製造した光学異方性部分を含むピッチを、紡糸し、不融化し、焼成して調製した炭素繊維が好ましい。

【0012】

【実施例】以下本発明を実施例を用いてより詳細に説明

(3)

(3)

4

するが、本発明はその要旨を超えない限り実施例に限定されるものではない。

実施例

正極には電気比抵抗  $2.9 \mu \cdot \Omega \cdot m$ ,  $L_c = 220 \text{ \AA}$ ,  $L_a = 550 \text{ \AA}$  で繊維径  $10 \mu m$  のピッチ炭素繊維を用い、厚さ  $0.9 mm$ 、面積  $2 cm^2$  の織物のシートを作成した。これを正極、リチウムを負極、電解質として  $LiBF_4$  を1モルプロピレンカーボネートに溶解したものを用い、第1図に示す積層型リチウム二次電池を作成した。電池特性を調べたところ  $0.3 w$  において  $95.0\%$  のエネルギー効率であった。

【0013】比較例

ピロール  $0.6 M$ ,  $nBu_4NBF_4$   $0.1 M$  の濃度になるように、これらをプロピレンカーボネートに溶解した。次いで、ステンレスメッシュ (目開き  $0.19 mm$ 、厚さ  $0.26 mm$ ) を集極板として用い、 $p t$  電極を対極として電解酸化重合を行ない、ポリピロール膜が形成された導電性高分子電極を得た。この導電性高分子電極を正極にした以外は実施例と同様にして積層型リチウム二次電池を作成し電池特性を調べたところ  $0.3 w$  において  $93\%$  のエネルギー効率であった。

【0014】

【発明の効果】良導電性の炭素繊維からなる織物から製造したシートを正極に用いたことにより従来技術の様に前もって集電板上にポリピロール、ポリチオフェンの様な化合物を電解重合法により、導電性高分子膜を生成させる必要もなし、エネルギー効率の良好を大容量のリチウム二次電池が作成出来る。

【0015】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明積層型リチウム二次電池の一例を模式的に説明する断面説明図である。

【符号の説明】

1は正極集電板、2は良導電性炭素繊維を用いてなる織物のシート、3は負極集電板、4リチウムまたはリチウム合金、5は隔膜、6は押さえ板、7は電解液を表す。

(4)

(4)

特開平 4 - 3 6 6 5 5 4

1

